

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-006445

(43)Date of publication of application : 13.01.1998

(51)Int.Cl.

B32B 27/10
B29C 47/06
B32B 27/12
B32B 27/30
B32B 27/36
B42D 15/00

(21)Application number : 08-177189

(71)Applicant : DAINIPPON PRINTING CO LTD

(22)Date of filing : 19.06.1996

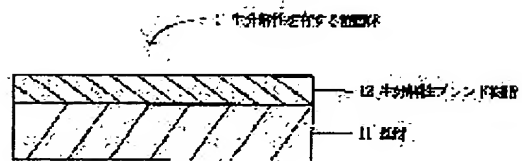
(72)Inventor : NAKAMURA FUMIKO

(54) LAMINATE HAVING BIODEGRADABILITY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To extrude a resin having good processing aptitude prepared by blending aliphatic polyester obtained by the polycondensation of dicarboxylic acid and glycol or polylactic acid with a 3-hydroxyalkanoate resin to a paper base material by an extruder to coat the same to prevent the blocking to a chill roll and to enhance work efficiency at a time of extrusion processing.

SOLUTION: Corona treatment is applied to both surfaces of a paper base material and a biodegradable blend resin prepared by blending a biodegradable resin based on aliphatic polyester consisting of dicarboxylic acid and glycol or polylactic acid with a 3-hydroxyalkanoate resin excellent in biodegradability is extruded to be laminated to the corona treated surfaces to produce a laminate 1 having biodegradability.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

03.06.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-6445

(43) 公開日 平成10年(1998) 1月13日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B 27/10			B 3 2 B 27/10	
B 2 9 C 47/06			B 2 9 C 47/06	
B 3 2 B 27/12			B 3 2 B 27/12	
27/30	1 0 2		27/30	1 0 2
27/36			27/36	
審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 6 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平8-177189

(22) 出願日 平成 8 年(1996) 6 月19日

(71) 出願人 000002897

大日本印刷株式会社

東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号

(72) 発明者 中村 文子

東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号

大日本印刷株式会社内

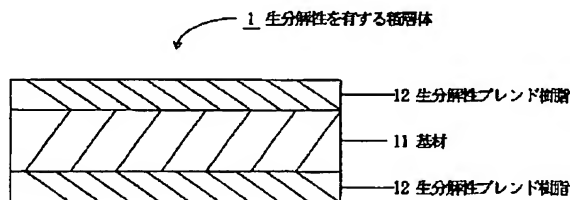
(74) 代理人 弁理士 小西 淳美

(54) 【発明の名称】 生分解性を有する積層体

(57) 【要約】

【課題】 生分解性に優れたポリー3-ヒドロキシアルカノエートやこれらの共重合体は、チルロールヘブロッキングする等で押し出し加工適性に欠けるため、ポリオレフィン樹脂をもう一層共押出して積層体を作製し、その後ポリオレフィン樹脂層を剥離、除去して生分解性を有する積層体を作製していた。

【解決手段】 紙基材 11 の両面にコロナ処理を行い、そのコロナ処理面に、生分解性に優れた3-ヒドロキシアルカノエート系樹脂と、ジカルボン酸とグリコールからなる脂肪族ポリエステルを主成分とする生分解性樹脂、又はポリ乳酸ををブレンドした生分解性ブレンド樹脂 12 を、押し出しラミネートして生分解性を有する積層体 1 を作製する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 生分解性を有する基材の片面又は両面に、押し出し加工適性の異なる二種又は三種の樹脂をブレンドした生分解性ブレンド樹脂を、押し出しコーティングにより積層したことを特徴とする生分解性を有する積層体。

【請求項2】 前記生分解性ブレンド樹脂が、ポリー3-ヒドロキシアルカノエート、或いは3又は4-ヒドロキシアルカノエートの共重合体、又はこれらの混合物と、ジカルボン酸とグリコールを重縮合して成る脂肪族ポリエステル、又は／及び、乳酸を原料としてこれを直接又は二量体の開環重合してなるポリ乳酸を、二種又は三種ブレンドした樹脂であることを特徴とする請求項1に記載の生分解性を有する積層体。

【請求項3】 前記生分解性を有する基材が、セルロースを主成分とする紙、板紙、セロハン、セルロースエステル、又は、ポリビニルアルコール、ポリアミノ酸、ポリグリコール酸、プルラン、又はこれらの基材にアルミ、シリカ等の無機物を蒸着したものであることを特徴とする請求項1及び請求項2に記載の生分解性を有する積層体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、廃棄物処理が容易で、環境保護に役立つ生分解性に優れた基材又は包装材料を提供するもので、例えば、テレホンカード、ショッピングカード、キャッシュカード、施設利用カード等に代表されるいわゆる使い捨てのブリベイドカード等の基材、又は、一般に、品物を包むための包装紙等の材料として使用される。

【0002】

【従来の技術】従来、テレホンカード、ショッピングカード、キャッシュカード、施設利用カード等のブリベイドカードは、一般にプラスチック製の使い捨てカードであって、使用後はそのまま破棄される。そして、これらの破棄されたブリベイドカードは、ゴミとして焼却又は埋め立て処理される。また、包装材料として使用された包装袋又は包装容器も使用後は、一部再利用されるものもあるが、大部分はゴミとして焼却又は埋め立て処理される。プラスチックは焼却処理する場合は発熱カロリーが高すぎて焼却炉を傷めたりする問題がある。

【0003】焼却処理せずに埋め立て処分する場合でも、プラスチックは他の廃棄物に比べて単位重量当たりの容積比が高い上、何時までも腐敗しないで残るため、埋め立て後の地盤を弱くし、埋め立て地の跡地利用を困難にする等の問題がある。また、使用後放置された場合、地上に散乱して、周辺環境を損なう場合があり、環境保護の点でも大きな問題となっている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】これらの問題を解決す

る目的で、紙に生分解性樹脂をラミネートしたブリベイドカードが提案されているが、生分解性に優れたポリー3-ヒドロキシアルカノエート、或いは3-又は4-ヒドロキシアルカノエートの共重合体、又はこれらの混合物（以下これらのポリマー、共重合体、及び混合物を含めて3-ヒドロキシアルカノエート系樹脂とする）は、押し出し加工時にチルロールへのブロッキングの問題があり、加工適性に欠ける欠点があった。

【0005】そのため、3-ヒドロキシアルカノエート系樹脂を押し出し加工により紙とラミネートする場合、ポリエチレン等のポリオレフィン樹脂をもう一層共押し出して積層体を作製後、ポリオレフィン樹脂を剥離して、生分解性を有する積層体を作製する方法をとっていた。しかし、このポリオレフィン樹脂のフィルムは、積層体を作製後は、再利用することなく破棄されるだけとなるので、廃棄物処理の点では大きな問題であった。

【0006】以上のような観点から、使用後は埋め立て処理されたり、そのまま放置しても、自然環境の中で、微生物によって分解され、生態系の循環サイクルに還元されるブリベイドカード基材又は包装材料の開発が大きな課題となっている。また、ゴミの減量化を図るために、生分解性樹脂を押し出し加工する際に、加工適性のよいラミネート方法が望まれていた。

【0007】本発明は、3-ヒドロキシアルカノエート系樹脂に、加工適性のよいジカルボン酸とグリコールを重縮合した脂肪族ポリエステル、又はポリ乳酸をブレンドした樹脂を用いて、押し出し機で、紙基材に押し出しコーティングすることにより、チルロールへのブロッキングを防止し、押し出し加工時の作業能率の向上を図った。また、上記生分解性ブレンド樹脂を使用することにより、生分解性樹脂をポリオレフィン樹脂と共押し出す必要がなくなり、表面平滑性のよい生分解性を有する積層体を得ることができた。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記問題点を解決するために、ブリベイドカード基材及び包装材料となる生分解性を有する積層体の構成を以下のようにした。生分解性を有する基材の片面又は両面に、押し出し加工適性の異なる二種又は三種の樹脂をブレンドした生分解性ブレンド樹脂を、押し出しコーティングにより積層したことを特徴とする生分解性を有する積層体とした。

【0009】また、前記生分解性ブレンド樹脂が、ポリー3-ヒドロキシアルカノエート、或いは3又は4-ヒドロキシアルカノエートの共重合体、又はこれらの混合物と、ジカルボン酸とグリコールを重縮合して成る脂肪族ポリエステル、又は／及び、乳酸を原料としてこれを直接又は二量体の開環重合してなるポリ乳酸を、二種又は三種ブレンドした樹脂である生分解性を有する積層体とした。

【0010】更に、前記生分解性を有する基材が、セル

ローズを主成分とする紙、板紙、セロハン、セルロースエステル、又は、ポリビニルアルコール、ポリアミノ酸、ポリグリコール酸、プルラン、又はこれらの基材にアルミ、シリカ等の無機物を蒸着したものである生分解性を有する積層体とした。

【0011】使い捨てブリベイドカードの基材、又は、包装材料としての積層体を上記の構成としたことは以下の理由によるものである。生分解性のよいポリ-3-ヒドロキシアルカノエート、3-ヒドロキシブチレートと3-ヒドロキシバリレートとの共重合体、又は3-ヒドロキシブチレートと3-ヒドロキシバリレートと4-ヒドロキシブチレートの共重合体は、押し出し加工時にチルロールにブロッキングして作業性がよくないため、汎用樹脂と同程度の加工適性を有するコハク酸又はアジピン酸とエチレングリコールからなる脂肪族ポリエステルを、3-ヒドロキシアルカノエート系樹脂にブレンドすることにより、チルロールへのロッキングが防止でき、押し出し加工時の作業性を向上させることができた。

【0012】また、ポリ乳酸はそれ自体は、加工温度が200℃以上であり、加工時に加熱による分解が発生し易く、加工適性のよい樹脂ではないが、3-ヒドロキシアルカノエート系樹脂にブレンドすることにより、ポリ乳酸の加工温度が低下し、良好な押し出し加工ができるようになる。更に、比較的分解性の遅いコハク酸又はアジピン酸とエチレングリコールからなる脂肪族ポリエステルやポリ乳酸も、3-ヒドロキシアルカノエート系樹脂とブレンドすることにより、生分解性のよい3-ヒドロキシアルカノエート系樹脂の影響を受けて、単体での生分解性より速くなる。

【0013】生分解性を有する積層体は、ブリベイドカード基材として使用する場合、成形加工性が良く、且つ、使用に耐え得る剛性が必要である。生分解性樹脂だけで積層体を作製し、ブリベイドカードとしての剛性を得ようとする、一定の厚さを必要とし、価格の高い生分解性樹脂を使用する場合は非常にコスト高となり、経済的負担が大きい。そのため、剛性があり且つ生分解性のある紙を中心層にして、紙の片面又は両面に生分解性樹脂層を設けることにより、ブリベイドカードとしての剛性を確保し、更に生分解性樹脂層を薄くして、ブリベイドカードのコスト低減を図ることができた。また、紙を使用することにより、種々の印刷が従来の印刷方式で可能であり、ブリベイドカードの商品価値を高めることができる。

【0014】また、一般包装紙として使用する場合、包装紙としての加工適性が必要であり、紙を中心層にし、その片面又は両面に生分解性樹脂を積層して使用に耐え得る剛性を付与する必要がある。上記生分解性を有する積層体は、従来の紙を中心層にしたプラスチックラミネート紙と同様に、袋、カートン、トレイ等に加工することができる。

【0015】

【発明の実施の形態】図1は本発明の、基材の片面に生分解性ブレンド樹脂層を形成した生分解性を有する積層体の模式断面図であり、図2は基材の両面に生分解性ブレンド樹脂層を形成した生分解性を有する積層体の模式断面図である。本発明は、紙基材を中心層とし、その片面又は両面に生分解性ブレンド樹脂を積層して生分解性を有する積層体としたもので、その生分解性を有する積層体を用いて、ブリベイドカードを作製したり、又は袋、カートン、トレイ等の一般包装用に加工して使用するものである。

【0016】本発明の生分解性を有する積層体は、図1及び図2に示すように、紙基材11の片面又は両面に、3-ヒドロキシアルカノエート系樹脂に、ジカルボン酸とグリコールからなる脂肪族ポリエステル、又は、ポリ乳酸をブレンドした生分解性ブレンド樹脂12（以下単に生分解性ブレンド樹脂とする）が積層されたものである。

【0017】そして、生分解性ブレンド樹脂は、生分解性樹脂（A）として3-ヒドロキシアルカノエート系樹脂を用い、これに、生分解性樹脂（B）としてジカルボン酸とグリコールを重縮合して成る脂肪族ポリエステル樹脂、又は、生分解性樹脂（C）としてポリ乳酸をブレンドしたものである。即ち、生分解性ブレンド樹脂としては、上記生分解性樹脂のA、B、Cをブレンドして、A+B、A+C、A+B+Cのいずれの組成にしても使用できる。

【0018】生分解性樹脂（A）としては、微生物が生成するポリ-3-ヒドロキシアルカノエート系のポリエステルが好適である。微生物により発酵法で生産されるポリエステルとして、ポリ-3-ヒドロキシブチレート、3-ヒドロキシブチレートと3-ヒドロキシバリレートのランダム共重合体、3-ヒドロキシブチレートと4-ヒドロキシブチレートのランダム共重合体、3-ヒドロキシブチレートと3-ヒドロキシバリレートと4-ヒドロキシブチレートの3元共重合体等がある。また、これらの混合物が使用される。例えば、米国モンサント社では、水素細菌にプロピオン酸とグルコースを与えて発酵法で3-ヒドロキシブチレートと3-ヒドロキシバリレートのランダム共重合体を生産し、バイオボールの商品名で販売している。

【0019】3-ヒドロキシブチレートと3-ヒドロキシバリレートとの共重合比としては、3-ヒドロキシバリレートの含有量が2～20モル%の共重合体が望ましい。好ましくは、3-ヒドロキシバリレートの含有量が5～15モル%の共重合体が良い。前記3-ヒドロキシブチレートと3-ヒドロキシバリレートの共重合体には、必要に応じて可塑剤、安定剤、無機物等を添加して使用する場合がある。

【0020】生分解性樹脂（B）としては、脂肪族二塩

基酸と二価アルコールの縮合重合により合成される各種の脂肪族ポリエステル等が使用される。例えば、コハク酸、アジピン酸とエチレングリコール、1,4ブタンジオールの縮合重合により得られるポリエチレンサクシネート、ポリエチレンアジベート、ポリテトラメチレンアジベート等の脂肪族ポリエステル等が使用される。また、3官能又は4官能の多価アルコール、オキシカルボン酸及び多価カルボン酸、若しくはその無水物から合成した脂肪族ポリエステル等も使用することができる。

又、これらの混合物も使用される。生分解性樹脂(C)としては、ポリ乳酸が使用されるが、ポリグリコール酸等の脂肪族ポリエステルを使用することもできる。

【0021】生分解性ブレンド樹脂として、生分解性樹脂の(A)、(B)、(C)のブレンド比率は、使用対象によって異なるが、紙基材に押出しラミネートする場合は、チルロールへブロッキングしない程度にブレンドする必要がある。即ち、生分解性樹脂(A)に対して、生分解性樹脂(B)又は生分解性樹脂(C)のブレンド割合を多くすれば、加工適性はよくなるが、生分解性が遅くなるので、生分解性を重視する場合は、生分解性樹脂(B)又は(C)の割合を少なくした方がよい。チルロールへブロッキングしないためには、生分解性樹脂

(A)に対して、生分解性樹脂(B)又は(C)のブレンド割合は下記の範囲が好ましい。生分解性樹脂(B)では、30重量%以上、生分解性樹脂(C)では、40重量%以上、(B)と(C)の50:50の重量%混合物では、30重量%以上である。

【0022】生分解性を有する積層体に上記ブレンド樹脂を使用することにより、紙基材に、生分解性樹脂を押し出しラミネートするとき、チルロールへのブロッキングを防止することができ、作業上のトラブルも少なくなり、作業能率を向上させることができた。上記生分解性を有する積層体を製造方法するには、先ず、紙基材と生分解性ブレンド樹脂の接着性をよくするために、紙の表面をコロナ処理、フレイム処理、アンカーコート処理等を行い、その処理面に、生分解性ブレンド樹脂を押出機より押出して紙とラミネートする。

【0023】本発明に使用される紙は、カップ原紙又は漂白しない未晒のパルプからなるものが望ましい。特に、プリペイドカード用に使用される場合はカップ原紙が望ましい。紙には必要に応じて、耐水剤、撥水剤、無機物等を添加してもよい。また、基材としては、紙に限らず生分解性を有する素材であれば使用でき、下記のような素材をフィルム又はシートに加工して使用することができる。セルロースを主成分とするセロハン、セルロースエステル、又は、ポリビニルアルコール、ポリアミノ酸、ポリグリコール酸、プルラン、又はこれらの基材にアルミ、シリカ等の無機物を蒸着したものが挙げられる。

【0024】

【実施例】以下、実施例に基づいて、本発明を更に詳細に説明する。

(実施例1) 図1に示すように、基材11として坪量215 g/m²のカップ原紙を用いて、そのカップ原紙の両面に、コロナ処理機にてインライン方式でコロナ処理を行い、このコロナ処理の両面に、押出しコーティングにより、下記の生分解性ブレンド樹脂(I)を厚さ30 µmでラミネートして生分解性を有する積層体1を作製した。

10 生分解性ブレンド樹脂(I)の組成: 生分解性樹脂(A) 30重量%と生分解性樹脂(B) 70重量%のブレンド物

生分解性樹脂(A): 3-ヒドロキシブチレートと3-ヒドロキシバリレートとの共重合体で3-ヒドロキシバリレートの含有率が8モル%のもの

生分解性樹脂(B): エチレングリコールとアジピン酸からなる脂肪族ポリエステル

20 【0025】(実施例2) 実施例1と同様に、基材にコロナ処理を行い、その処理面に、下記の生分解性ブレンド樹脂(II)を押出しコーティングして生分解性を有する積層体1を作製した。生分解性ブレンド樹脂(II)の厚さは、実施例1と同様に、30 µmとした。

生分解性樹脂(II)の組成: 生分解性樹脂(A)及び(B)は実施例1と同じ樹脂を用い、生分解性樹脂(A)と(B)のブレンド割合は50重量%: 50重量%とした。

30 【0026】(実施例3) 実施例1と同様に、基材にコロナ処理を行い、その処理面に、下記の生分解性ブレンド樹脂(III)を厚さ30 µmで押出しコーティングして生分解性を有する積層体1を作製した。

生分解性樹脂(III)の組成: 生分解性樹脂(A)及び(B)は実施例1と同じ樹脂を用い、生分解性樹脂(A)と(B)のブレンド割合は30重量%: 70重量%とした。

40 【0027】(実施例4) 実施例1と同様に、基材にコロナ処理を行い、その処理面に、下記の生分解性ブレンド樹脂(IV)を厚さ30 µmで押出しコーティングして生分解性を有する積層体1を作製した。

生分解性樹脂(IV)の組成: 生分解性樹脂(A) 60重量%と生分解性樹脂(C) 40重量%のブレンド物

生分解性樹脂(A): 3-ヒドロキシブチレートと3-ヒドロキシバリレートとの共重合体で3-ヒドロキシバリレートの含有率が8モル%のもの

生分解性樹脂(C): ポリ乳酸

【0028】(比較例1) 実施例1と同様に、カップ原紙の両面をコロナ処理後、そのカップ原紙の両面に、生分解性樹脂(B)単体で厚さ30 µmで押し出しラミネートして、生分解性を有する積層体を作製した。

50 【0029】(比較例2) 実施例1と同様に、カップ原紙の両面をコロナ処理後、そのカップ原紙の両面に、生

分解性樹脂(C)単体を厚さ30 μ mで押し出しラミネートして、生分解性を有する積層体を作製した。

【0030】実施例1~4及び比較例1、2で生分解性を有する積層体を作製するときのチルロールへのブロッキング状況及び加工後の生分解性を有する積層体の表面状態を目視により観察した。その結果を表1に示す。また、実施例1~4及び比較例1、2で作製した生分解性を有する積層体を土壌に埋設して、1か月及び2か月後の重量変化を測定した。その結果を表2に示す。

【0031】表1に示すように、実施例1~4では、比較例1、2と同様、押し出し加工時にチルロールへのブロッキングもなく、また、加工後の製品の表面状態も良好であった。また、表2に示すように、実施例1~4で作製した生分解性を有する積層体は、土壌中で2か月後には、重量が30%以上も減少しており、1年以内には完全に分解されることを示唆している。これに対して、比*

	加工時のチルロールへのブロッキング	積層体の表面状態
実施例1	無し	良好
実施例2	無し	良好
実施例3	無し	良好
実施例4	無し	良好
比較例1	無し	良好
比較例2	無し	良好

【0034】

【表2】

	土壌埋設後の試料の重量変化	
	1か月後	2か月後
実施例1	△	○
実施例2	△	○
実施例3	○	○
実施例4	△	○
比較例1	△	△
比較例2	△	△

○：重量減少が30%以上のもの

△：重量減少が10%以下のもの

【0035】

【発明の効果】以上説明したように、従来技術において、生分解性を有する積層体を作製する際、生分解性樹脂をポリオレフィン樹脂と共押し出しすることによって加工性や表面平滑性を得ていたが、本発明によれば、生分解性のよい3-ヒドロキシアルカノエート系樹脂に、ジ

* 較例1、2では、押し出し加工適性は良好であるが、土壌中での分解は2か月後でも重量減少は10%以下で分解が進んでおらず、完全分解には長期間要することが示唆されている。

【0032】従って、本発明による生分解性樹脂(A)と、生分解性樹脂(B)又は生分解性樹脂(C)をブレンドすることにより、紙基材に押し出しラミネートする場合、押し出し加工適性がよくなり、比較例1、2で示した生分解性樹脂(B)又は(C)を単独で使用するときに性能的に同じ製品が得られた。更に、得られた積層体は、土壌中での分解速度が3-ヒドロキシアルカノエート系樹脂と比較して大差がなく、生分解性に優れた積層体である。

【0033】

【表1】

カルボン酸とエチレングリコールからなる脂肪族ポリエステル、又はポリ乳酸をブレンドすることにより、押し出し加工適性がよくなり、紙基材に直接押し出しラミネートができるようになる。そのため、従来の生分解性樹脂とポリオレフィン樹脂を共押し出しする方法のように、積層体加工後に、ポリオレフィン樹脂を剥離して、不要になったポリオレフィン樹脂を破棄する必要がなくなり、作業能率の向上が図れる。また、生分解性のよい3-ヒドロキシアルカノエート系樹脂に、ジカルボン酸とグリコールからなる脂肪族ポリエステル、又はポリ乳酸をブレンドしても、土壌中の生分解性には大きな変化はなく、生産性を低下させずに、生分解性に優れた積層体を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の、紙の片面に生分解性ブレンド樹脂層を形成した生分解性を有する積層体の模式断面図である。

【図2】本発明の、紙の両面に生分解性ブレンド樹脂層を形成した生分解性を有する積層体の模式断面図である。

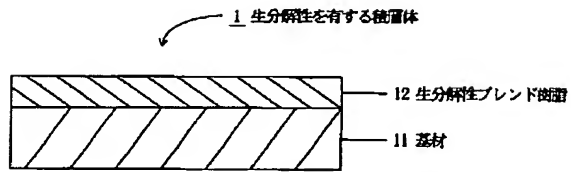
【符号の説明】

1 生分解性を有する積層体

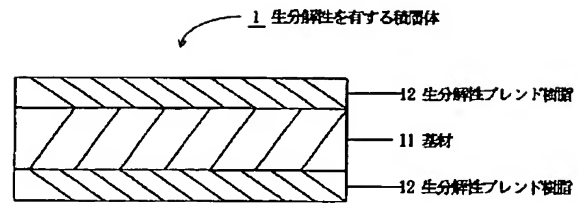
11 基材

12 生分解性ブレンド樹脂

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

B 4 2 D 15/00

識別記号

3 4 1

庁内整理番号

F I

B 4 2 D 15/00

技術表示箇所

3 4 1 C